



(19)  
**Bundesrepublik Deutschland**  
**Deutsches Patent- und Markenamt**

(10) **DE 103 92 639 T5 2005.06.30**

(12)

## Veröffentlichung

der internationalen Anmeldung mit der  
(87) Veröffentlichungs-Nr.: **WO 03/099928**  
in deutscher Übersetzung (Art. III § 8 Abs. 2 IntPatÜG)  
(21) Deutsches Aktenzeichen: **103 92 639.9**  
(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/JP03/06581**  
(86) PCT-Anmeldetag: **27.05.2003**  
(87) PCT-Veröffentlichungstag: **04.12.2003**  
(43) Veröffentlichungstag der PCT Anmeldung  
in deutscher Übersetzung: **30.06.2005**

(51) Int Cl.<sup>7</sup>: **C08L 71/12**  
**C08L 101/00, C08K 5/5399**

(30) Unionspriorität:  
**2002-153639 28.05.2002 JP**  
(71) Anmelder:  
**Asahi Kasei Kabushiki Kaisha, Osaka, JP**

(74) Vertreter:  
**Patentanwälte von Kreisler, Selting, Werner et col.,**  
**50667 Köln**

(72) Erfinder:  
**Murakami, Fumiki, Chiba, JP; Nakahashi,**  
**Junnichi, Chiba, JP; Nanasawa, Atsushi, Chiba,**  
**JP**

(54) Bezeichnung: **Flammhemmende Zusammensetzung**

(57) Hauptanspruch: Flammhemmende Zusammensetzung, die 20 bis 95 Gew.-% (a) eines Polyphenylenetherharzes mit einem Zahlenmittel des Molekulargewichts von 500 bis 5000 sowie 80 bis 5 Gew.-% (b) einer Phosphazenenverbindung umfasst.

**Beschreibung**

**[0001]** Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf eine flammhemmende Zusammensetzung und insbesondere auf eine flammhemmende Zusammensetzung mit ausgezeichneter Verarbeitbarkeit, die eine Harzzusammensetzung mit guter Wärmebeständigkeit und einem guten Erscheinungsbild der Formkörper ergibt, wenn sie mit einem Harz oder dergleichen gemischt wird.

**[0002]** Um entzündbare Harze flammhemmend zu machen, werden Halogenverbindungen, Antimontrioxid und dergleichen eingebaut. Es wurde jedoch darauf hingewiesen, dass diese Flammhemmungsverfahren im Hinblick auf Umweltschutz, Toxizität und dergleichen nicht wünschenswert sind, und es besteht ein Bedürfnis nach einer Verbesserung der Flammhemmungsverfahren. Flammhemmer auf Phosphorbasis wurden als Ersatz für halogenhaltige und metalloxidhaltige Flammhemmer untersucht. Ein vorgeschlagener Mechanismus der Flammhemmung schlägt die Bildung einer Polyphosphorsäurephase auf der Oberfläche des Harzes und eine carbonisierte Phase, die sich aus der Dehydratisierung des Harzes während der Verbrennung ergibt, vor. Vermutlich wirken die Polyphosphorsäurephase und/oder die carbonisierte Phase als Filme, die Wärme und Sauerstoff von dem Harz abhalten. Folglich muss bei Harzen, bei denen es schwierig ist, durch Dehydratisierung einen carbonisierten Film zu bilden, die Flammhemmung auf dem Film der Polyphosphorsäurephase beruhen. Ohne einen erheblichen carbonisierten Film muss also mehr Polyphosphorsäure zu dem Harz gegeben werden. Wenn Verbindungen mit einer hohen Phosphoratomkonzentration verwendet werden, kann eine hohe flammhemmende Wirkung erwartet werden, indem man sie in einer kleinen Menge hinzufügt. Herkömmlicherweise werden roter Phosphor, Phosphorsäureester, Ester kondensierter Phosphorsäuren und dergleichen als Flammhemmer auf Phosphorbasis verwendet. Bei rotem Phosphor gab es Probleme wie Formkorrosion, da durch Hydrolyse korrosive Phosphorsäure entsteht. Bei Phosphorsäureestern und Estern kondensierter Phosphorsäuren ist eine große Menge von zugesetzter Phosphorverbindung erforderlich, da sie eine relativ geringe Phosphorkonzentration haben. Dies hat die mechanischen Eigenschaften, thermischen Eigenschaften und dergleichen verschlechtert und verursacht wegen der Menge des Phosphors Probleme wie Erhöhung der Kosten.

**[0003]** Andererseits wurden Phosphazenenverbindungen, wie Aryloxyphosphazene, Alkoxyphosphazene, Thiophosphazene, halogenierte Phosphazene und von diesen Verbindungen abgeleitete Phosphazenpolymere zur Verwendung als Flammhemmer, Gleitmittel, unbrennbare Elektrolytlösungen und cancerostatische Mittel untersucht. Insbesondere in den letzten Jahren haben Phosphazenverbindungen Aufmerksamkeit erregt, da sie einen hohen Phosphorgehalt sowie eine hohe Wärmebeständigkeit, Hydrolysebeständigkeit und flammhemmende Wirkung haben. Mehrere Verfahren wurden vorgeschlagen, um Harzen unter Verwendung von Phosphazenverbindungen flammhemmende Eigenschaften zu verleihen.

**[0004]** Zum Beispiel schlägt JP-B-3-73590 eine flammhemmende Harzzusammensetzung vor, die einen Polyphenylenether mit maßgeschneidertem Molekulargewicht, Polystyrol und eine Phosphazenverbindung beinhaltet; JP-A-8-302124 schlägt eine flammhemmende Harzzusammensetzung vor, die aus einer styrolisches Harz enthaltenden thermoplastischen Harzzusammensetzung, einer Phosphazenverbindung und einer Polyphenolverbindung gebildet wird, und JP-A-8-225714 schlägt eine duroplastische Harzzusammensetzung vor, die eine Phosphazenverbindung beinhaltet. Obwohl die flammhemmenden Eigenschaften gut waren, waren die Harzzusammensetzungen in Bezug auf Verarbeitbarkeit und Erscheinungsbild der daraus hergestellten Formkörper nicht annehmbar.

**[0005]** Außerdem schlägt WO 03/002666 ein Verfahren vor, bei dem eine vernetzte Phosphazenverbindung und ein Polyphenylenetherharz mit maßgeschneidertem Molekulargewicht als Flammhemmer in einem Polyalkylenarylarharz verwendet werden. Dadurch wurde dem Polyalkylenarylarharz eine gute flammhemmende Eigenschaft verliehen, aber das resultierende Harz war in Bezug auf Verarbeitbarkeit und Erscheinungsbild der daraus hergestellten Formkörper nicht annehmbar.

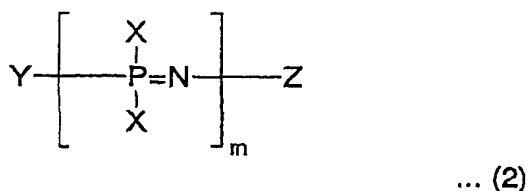
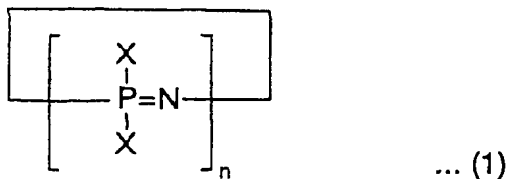
**[0006]** JP-A-2001-49090 offenbart eine Harzzusammensetzung, die aus einem thermoplastischen oder duroplastischen Harz mit einem mittleren Molekulargewicht von 10 000 oder mehr, einem Epoxyharz und einer Phosphazenverbindung gebildet wird. Die Harzzusammensetzung verwendet ein thermoplastisches oder duroplastisches Harz mit einem hohen Molekulargewicht und war in Bezug auf Verarbeitbarkeit und Erscheinungsbild der daraus hergestellten Formkörper nicht annehmbar.

**[0007]** Es ist ein Ziel der vorliegenden Erfindung, eine flammhemmende Zusammensetzung bereitzustellen, die eine ausgezeichnete Verarbeitbarkeit hat und eine Harzzusammensetzung mit guter Wärmebeständigkeit und gutem Erscheinungsbild der Formkörper ergibt, wenn sie mit einem Harz oder dergleichen gemischt wird.

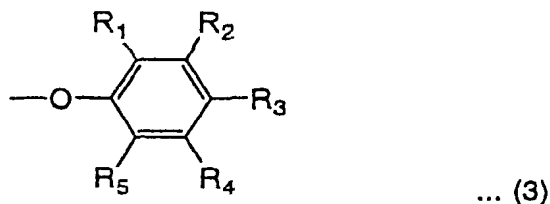
**[0008]** Als Ergebnis von eifrigen Untersuchungen zur Lösung der obigen Probleme fanden die Erfinder heraus, dass die Verwendung einer flammhemmenden Zusammensetzung, die eine Kombination aus einem Polyphenylenetherharz mit einem speziellen Molekulargewicht und einer Phosphazenenverbindung umfasst, selbst solchen Harzen, bei denen es schwierig ist, einen carbonisierten Film zu bilden, eine stabile flammhemmende Eigenschaft verleihen kann und eine flammhemmende Harzzusammensetzung mit guter Wärmebeständigkeit ergeben kann, die Formkörper mit einem guten Erscheinungsbild liefert.

**[0009]** Das heißt, die vorliegende Erfindung bezieht sich auf:

1. eine flammhemmende Zusammensetzung, die 20 bis 95 Gew.-% (a) eines Polyphenylenetherharzes mit einem Zahlenmittel des Molekulargewichts von 500 bis 5000 sowie 80 bis 5 Gew.-% (b) einer Phosphazenenverbindung umfasst;
2. die flammhemmende Zusammensetzung gemäß dem obigen Punkt 1, wobei das Polyphenylenetherharz ein Zahlenmittel des Molekulargewichts von 1200 bis 4000 hat;
3. die flammhemmende Harzzusammensetzung gemäß dem obigen Punkt 1 oder 2, wobei ein Teil oder das gesamte Polyphenylenetherharz mit einer Verbindung funktionalisiert ist, die wenigstens eine funktionelle Gruppe aufweist, die aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus einer Epoxygruppe, einer Aminogruppe, einer Hydroxygruppe, einer Mercaptogruppe, einer Carboxygruppe und einer Silylgruppe besteht;
4. die flammhemmende Harzzusammensetzung gemäß einem der obigen Punkte 1 bis 3, wobei die Phosphazenenverbindung insgesamt 95 Gew.-% oder mehr einer cyclischen Phosphazenenverbindung, die durch Formel (1) dargestellt wird, und/oder einer geradkettigen Phosphazenenverbindung, die durch Formel (2) dargestellt wird, umfasst:



wobei n eine ganze Zahl von 3 bis 15 darstellt, m eine ganze Zahl von 3 bis 1000 darstellt, X eine Aryloxygruppe, die durch Formel (3) dargestellt wird:



(wobei R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> und R<sub>5</sub> jeweils unabhängig ein Wasserstoffatom, eine Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen oder eine Phenylgruppe darstellen), eine Naphthyloxygruppe oder eine Alkyloxygruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen darstellt, Y -N=P(O)(X) oder -N=P(X)<sub>3</sub> darstellt und Z -P(X)<sub>4</sub> oder -P(O)(X)<sub>2</sub> darstellt;

5. die flammhemmende Zusammensetzung gemäß dem obigen Punkt 4, wobei die Phosphazenenverbindung 95 Gew.-% oder mehr einer cyclischen Phosphazenenverbindung umfasst;
6. die flammhemmende Zusammensetzung gemäß dem obigen Punkt 4 oder 5, wobei Substituent X in der Phosphazenenverbindung in 90 Mol-% oder mehr aller Fälle, wo er vorkommt, eine Phenoxygruppe ist;
7. die flammhemmende Zusammensetzung gemäß einem der obigen Punkte 1 bis 6, wobei die Phosphazenenverbindung 80 Gew.-% oder mehr eines cyclischen Phosphazentrimers und/oder -tetramers umfasst;
8. die flammhemmende Zusammensetzung gemäß einem der obigen Punkte 1 bis 7, wobei das Polyphenylenetherharz einen mittleren Teilchendurchmesser von 5 µm bis 500 µm hat;
9. eine flammhemmende Harzzusammensetzung, die ein Harz und die flammhemmende Zusammensetzung

zung gemäß einem der obigen Punkte 1 bis 8 umfasst;

10. die flammhemmende Harzzusammensetzung gemäß dem obigen Punkt 9, wobei das Harz wenigstens ein duroplastisches Harz ist, das aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus ungesättigten Polyesterharzen, Vinylesterharzen, Diallylphthalatharzen, Epoxyharzen, Cyanatharzen, Xylolharzen, Triazinharzen, Phenolharzen, Harnstoffharzen, Melaminharzen, Benzoguanaminharzen, Urethanharzen, Ketonharzen, Alkydharzen, Furanharzen, Styrylpyridinharzen, Silikonharzen und synthetischen Kautschuken besteht;

11. die flammhemmende Harzzusammensetzung gemäß dem obigen Punkt 9, wobei das Harz ein Epoxyharz umfasst;

12. die flammhemmende Harzzusammensetzung gemäß einem der obigen Punkte 9 bis 11, wobei die Konzentration der Phosphoratom 0,5 bis 8,0 Gew.-% beträgt;

13. die flammhemmende Harzzusammensetzung gemäß einem der obigen Punkte 9 bis 12, wobei das Polyphenylenetherharz in Form von Teilchen mit einem mittleren Durchmesser von 10 µm oder weniger dispergiert ist;

14. die flammhemmende Harzzusammensetzung gemäß dem obigen Punkt 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Harz ein thermoplastisches Harz ist;

15. die flammhemmende Harzzusammensetzung gemäß dem obigen Punkt 9, wobei das Harz wenigstens ein thermoplastisches Harz ist, das aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Polycarbonaten, Polyphenylmethylen, Polyphenylsulfiden, Polypropylen, Polyethylen, Polystyrol, ABS-Harzen, Polyalkylenterephthalaten, Polyamiden, thermotropen flüssigkristallinen Polymeren und elastomerhaltigen Polystyrolen besteht;

16. die flammhemmende Harzzusammensetzung gemäß dem obigen Punkt 9, wobei das Harz wenigstens ein thermoplastisches Harz ist, das aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Polyphenylenether/Polypropylen, Polyphenylenether/Polystyrol, Polyphenylenether/Polyamid, Polyphenylenether/thermotropem flüssigkristallinem Polymer, Polyphenylenether/Polyphenylsulfid und Polyphenylenether/Polyalkylenterephthalat besteht;

17. die flammhemmende Harzzusammensetzung gemäß einem der obigen Punkte 9 bis 16, wobei die Summe des Gehalts an Komponente (a) und der doppelten Menge des Gehalts an Komponente (b) in der flammhemmenden Harzzusammensetzung 15 Gew.-% oder mehr beträgt;

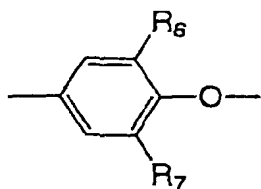
18. die flammhemmende Harzzusammensetzung gemäß einem der obigen Punkte 9 bis 16, wobei die Summe des Gehalts an Komponente (a) und der doppelten Menge des Gehalts an Komponente (b) in der flammhemmenden Harzzusammensetzung 25 Gew.-% oder mehr beträgt;

19. die flammhemmende Harzzusammensetzung gemäß einem der obigen Punkte 9 bis 16, wobei die Summe des Gehalts an Komponente (a) und der doppelten Menge des Gehalts an Komponente (b) in der flammhemmenden Harzzusammensetzung 40 Gew.-% oder mehr beträgt, und

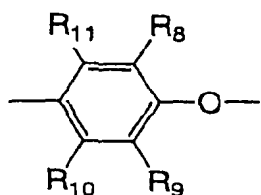
20. die flammhemmende Harzzusammensetzung gemäß einem der obigen Punkte 9 bis 19, die für elektronische Geräte, Teile oder Gehäuse verwendet wird, welche im Hochfrequenzbereich von 1 Gigahertz (GHz) oder mehr verwendbar sind.

**[0010]** Die vorliegende Erfindung wird im Folgenden ausführlich beschrieben.

**[0011]** Als Polyphenylenetherharze (a) in der vorliegenden Erfindung kann ein Homopolymer oder Copolymer verwendet werden, das Repetiereinheiten aufweist, die durch die allgemeinen Formeln (4) und/oder (5) dargestellt werden:



... (4)



... (5)

(wobei  $R_6$ ,  $R_7$ ,  $R_8$ ,  $R_9$ ,  $R_{10}$  und  $R_{11}$  jeweils unabhängig eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, eine Arylgruppe, Halogen oder Wasserstoff darstellen, mit der Maßgabe, dass  $R_{10}$  und  $R_{11}$  nicht gleichzeitig Wasserstoff

darstellen).

**[0012]** Polyphenylenetherharze, die als polymere Materialien verwendet werden, haben typischerweise ein Zahlenmittel des Molekulargewichts von etwa 15 000 bis 30 000, und zwar weil Polyphenylenetherharze mit einem Zahlenmittel des Molekulargewichts von etwa 5000 eine niedrige Glasübergangstemperatur haben und die Wärmebeständigkeit verleihende Wirkung daher reduziert ist. Außerdem bilden sich bei einem niedrigen Molekulargewicht keine Verhakungen von Molekülketten, was zu einer Reduktion der mechanischen Festigkeit führt. Die flammhemmende Zusammensetzung hat die Verarbeitbarkeit von flammhemmenden Harzzusammensetzungen merklich verbessert, indem solche Polyphenylenether mit niedrigem Molekulargewicht tatsächlich verwendet werden. Niedrigere Molekulargewichte ergeben eine höhere Formverarbeitbarkeit. Übermäßig niedrige Molekulargewichte sind jedoch nicht bevorzugt, da die flammhemmende Wirkung dann nicht in ausreichender Weise erreicht werden kann, und die Wärmebeständigkeit und mechanische Festigkeit übermäßig stark reduziert werden. Andererseits ist ein Zahlenmittel des Molekulargewichts von mehr als 5000 deshalb nicht bevorzugt, weil die resultierenden Zusammensetzungen dann eine reduzierte Fließfähigkeit und übermäßig reduzierte Löslichkeit in Lösungsmitteln haben und Probleme bei der Verarbeitbarkeit verursachen, obwohl flammhemmende Eigenschaft und Wärmebeständigkeit erhalten werden können. Um eine flammhemmende Zusammensetzung mit flammhemmender Eigenschaft, guter Verarbeitbarkeit und hoher Wärmebeständigkeit zu erhalten, sollte das Polyphenylenetherharz ein Zahlenmittel des Molekulargewichts von 500 bis 5000, vorzugsweise 1200 bis 4000, besonders bevorzugt 1500 bis 4000, haben.

**[0013]** Repräsentative Beispiele für Homopolymere der Polyphenylenetherharze sind Poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylen)ether, Poly(2-methyl-6-ethyl-1,4-phenylen)ether, Poly(2,6-diethyl-1,4-phenylen)ether, Poly(2-ethyl-6-n-propyl-1,4-phenylen)ether, Poly(2,6-di-n-propyl-1,4-phenylen)ether, Poly(2-methyl-6-n-butyl-1,4-phenylen)ether, Poly(2-ethyl-6-isopropyl-1,4-phenylen)ether, Poly(2-methyl-6-hydroxyethyl-1,4-phenylen)ether und dergleichen.

**[0014]** Von diesen Homopolymeren ist Poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylen)ether bevorzugt. Besonders bevorzugt sind Polyphenylenether, die als partielle Struktur eine 2-(Dialkylaminomethyl)-6-methylphenylenether-Einheit, eine 2-(N-Alkyl-N-Phenylaminomethyl)-6-methylphenylenether-Einheit oder dergleichen aufweisen, wie es in JP-A-63-301222 offenbart ist.

**[0015]** Polyphenylenether-Copolymere, wie der Ausdruck hier verwendet wird, sind Copolymere mit einer Phenylenetherstruktur als Hauptmonomereinheit. Beispiele für solche Copolymere sind Copolymere von 2,6-Dimethylphenol und 2,3,6-Trimethylphenol, Copolymere von 2,6-Dimethylphenol und o-Kresol, Copolymere von 2,6-Dimethylphenol, 2,3,6-Trimethylphenol und o-Kresol usw.

**[0016]** Das Verfahren zur Herstellung von niedermolekularen Polyphenylenethern mit einem Zahlenmittel des Molekulargewichts von etwa 500 bis 5000, die für die flammhemmende Zusammensetzung verwendet werden können, unterliegt keiner besonderen Einschränkung. Die niedermolekularen Polyphenylenether können zum Beispiel nach einem Verfahren, bei dem die oxidative Polymerisation von 2,6-Dimethylphenol in Toluol in einem frühen Stadium der Polymerisation unterbrochen wird und eine große Menge eines schlechten Lösungsmittels verwendet wird, um die Polymere zu gewinnen, oder nach einem Verfahren, bei dem 2,6-Dimethylphenol einer oxidativen Polymerisation in einem schlechten Lösungsmittel unterzogen wird, so dass spontan ein Polyphenylenether ausfällt, bei dem der Polymerisationsgrad noch gering ist, synthetisiert werden.

**[0017]** Ein Teil oder alle Polyphenylenetherharze können modifizierte Polyphenylenetherharze sein, die mit einer Epoxygruppe, einer Aminogruppe, einer Hydroxygruppe, einer Mercaptogruppe, einer Carboxygruppe, einer Silylgruppe oder dergleichen funktionalisiert sind. Diese können jeweils allein oder in Kombination verwendet werden. Außerdem können die modifizierten Polyphenylenether erhalten werden, indem man Polyphenylenether mit einem Zahlenmittel des Molekulargewichts als Polystyrol von 500 bis 5000 funktionalisiert, und das Zahlenmittel des Molekulargewichts kann durch die Funktionalisierung 5000 überschreiten.

**[0018]** Das Verfahren zur Herstellung von modifizierten Polyphenylenetherharzen, die funktionalisiert sind, unterliegt keiner besonderen Einschränkung, solange die flammhemmende Wirkung erhalten werden kann. Modifizierte Polyphenylenetherharze, die mit einer Carboxygruppe funktionalisiert sind, werden zum Beispiel hergestellt, indem man ein Polyphenylenetherharz mit einer ungesättigten Carbonsäure oder einem funktionalisierten Derivat davon schmelzknetet, so dass sie in Anwesenheit oder Abwesenheit eines Radikalstarters miteinander reagieren. Alternativ dazu können die modifizierten Harze auch hergestellt werden, indem man einen Polyphenylenether und eine ungesättigte Carbonsäure oder ein funktionelles Derivat davon in Anwesenheit oder Abwesenheit eines Radikalstarters in einem organischen Lösungsmittel löst und sie in Lösung miteinander

der umgesetzt.

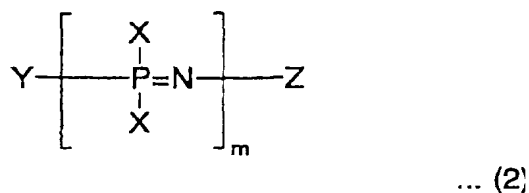
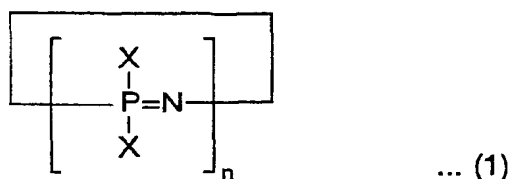
**[0019]** Beispiele für die ungesättigten Carbonsäuren oder funktionellen Derivate davon sind Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, halogenierte Maleinsäure, cis-4-Cyclohexen-1,2-dicarbonsäure, endo-cis-Bicyclo[2.2.1]-5-hepten-2,3-dicarbonsäure sowie Anhydride, Ester, Amide, Imide usw. dieser Dicarbonsäuren und weiterhin Acrylsäure, Methacrylsäure und Ester, Amide usw. dieser Monocarbonsäuren. Außerdem können auch gesättigte Carbonsäuren verwendet werden, wobei sich diese Carbonsäuren bei den zur Herstellung des modifizierten Polyphenylenethers verwendeten Reaktionstemperaturen zersetzen. Wenn sie zersetzt sind, werden die gesättigten Carbonsäuren zu den funktionellen Derivaten, die für die flammhemmende Zusammensetzung verwendet werden können. Beispiele für solche Säuren sind Äpfelsäure, Zitronensäure usw. Diese können jeweils allein oder in Kombination verwendet werden.

**[0020]** Die modifizierten Polyphenylenetherharze, die funktionalisiert sind, können nach einem Verfahren hergestellt werden, das zum Beispiel in JP-A-63-503392, JP-B-7-5818, JP-B-3-6185, JP-A-2001-302738, JP-A-2001-302789, JP-3289715, JP-3109735, der JP-Anmeldung 2001-388196 (JP-A-2003-183385), der JP-Anmeldung 2001-340239 (JP-A-2003-138010), JP-3403179, JP-3409035 oder dergleichen beschrieben ist.

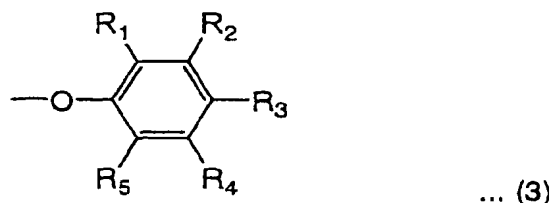
**[0021]** Außerdem haben die Polyphenylenetherharze vorzugsweise einen mittleren Teilchendurchmesser von 5 µm bis 500 µm, besonders bevorzugt 10 µm bis 400 µm, am meisten bevorzugt 10 µm bis 300 µm. Ein mittlerer Teilchendurchmesser von weniger als 5 µm ist wegen der Gefahr einer Staubexplosion nicht bevorzugt, und ein mittlerer Teilchendurchmesser von über 500 µm ist wegen der geringen Löslichkeit in Lösungsmitteln nicht bevorzugt. Ein Beispiel für die Verfahren zur Herstellung der Polyphenylenetherharze ist unter anderem das von der JP-Anmeldung 2002-266710 (JP-A-2004-99824).

**[0022]** Als Phosphazenenverbindungen (b) für die flammhemmende Zusammensetzung können bekannte Verbindungen verwendet werden. Diese sind zum Beispiel in James E. Mark, Harry R. Allcock, Robert West, "Inorganic Polymers", Pretice-Hall International, Inc., 1992, S. 61 bis S. 140, offenbart. Die Synthese dieser Phosphazenenverbindungen ist in JP-B-3-73590, JP-A-9-71708, JP-A-9-183864 und dergleichen beschrieben.

**[0023]** Von diesen sind cyclische Phosphazenenverbindungen, die durch Formel (1) dargestellt werden, oder geradkettige Phosphazenenverbindungen, die durch Formel (2) dargestellt werden, bevorzugt:



wobei n eine ganze Zahl von 3 bis 15 darstellt, m eine ganze Zahl von 3 bis 1000 darstellt, X eine Aryloxygruppe, die durch Formel (3) dargestellt wird:



(wobei R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> und R<sub>5</sub> jeweils unabhängig ein Wasserstoffatom, eine Alkylgruppe mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, eine Alkoxygruppe mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen oder eine Phenylgruppe darstellen), eine Naphthy-

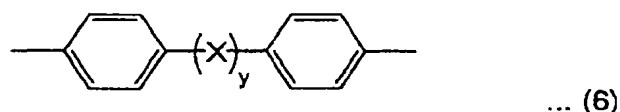
loxygruppe oder eine Alkyloxygruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen darstellt, Y  $-N=P(O)(X)$  oder  $-N=P(X)_3$  darstellt und Z  $-P(X)_4$  oder  $-P(O)(X)_2$  darstellt. Vorzugsweise haben 95 Gew.-% oder mehr der Phosphazenenverbindungen die oben identifizierten Strukturen.

**[0024]** Es kann eine einzelne Phosphazenenverbindung oder ein Gemisch von zwei oder mehr Phosphazenenverbindungen verwendet werden. Insbesondere sind vorzugsweise 95 Gew.-% oder mehr der Phosphazenenverbindungen cyclische Phosphazenenverbindungen, da so die Phosphorkonzentration erhöht werden kann.

**[0025]** Der Substituent X unterliegt keiner Einschränkung, solange die flammhemmende Wirkung erreicht werden kann. Beispiele für den Substituenten X können Alkoxygruppen, wie Methoxy, Ethoxy, n-Propyloxy, Isopropyloxy, n-Butyloxy, tert.-Butyloxy, s-Butyloxy, n-Amyloxy, Isoamyloxy und n-Hexyloxy, alkoxysubstituierte Alkoxygruppen, wie Methoxyethoxy und Methoxypropyloxy, eine Phenoxygruppe, alkyloxysubstituierte Phenoxygruppen, wie 2-Methylphenoxy, 3-Methylphenoxy, 4-Methylphenoxy, 2,6-Dimethylphenoxy, 2,5-Dimethylphenoxy, 2,4-Dimethylphenoxy, 3,5-Dimethylphenoxy, 3,4-Dimethylphenoxy, 4-tert.-Butylphenoxy und 2-Methyl-4-tert.-butylphenoxy, sowie eine Naphthylphenoxygruppe sein. Von den Substituenten X in der Phosphazenenverbindung können im Hinblick auf Wärmebeständigkeit und flammhemmende Eigenschaft 90 Mol.-% oder mehr aller X-Substituenten eine Phenoxygruppe sein.

**[0026]** Die Phosphazenenverbindung kann ein Gemisch aus einem cyclischen Phosphazenen und einem geradkettigen Phosphazenen sein. Das Gemisch hat vorzugsweise einen hohen Gehalt an einem cyclischen Phosphazentrimer und/oder Phosphazentetramer, um die Verarbeitbarkeit der resultierenden flammhemmenden Harzzusammensetzungen zu erreichen. Insbesondere umfasst die Phosphazenenverbindung vorzugsweise 80 Gew.-% oder mehr eines cyclischen Phosphazentrimers und/oder -tetramers.

**[0027]** Weiterhin können die Phosphazenenverbindungen mit einer Phenylengruppe, Biphenylengruppe oder einer durch Formel (6) dargestellten Gruppe:



(wobei  $X = C(CH_3)_2$ ,  $SO_2$ , S oder O ist und  $y = 0$  oder 1 ist) vernetzt sein. Die Vernetzung kann nach dem in WO 00/09518 offenbarten Verfahren durchgeführt werden. Diese Phosphazenenverbindungen, die eine vernetzte Struktur aufweisen, werden insbesondere dadurch hergestellt, dass man ein Dichlorphosphazenen-Oligomer mit einem Alkalimetallsalz von Phenol und einem Alkalimetallsalz einer aromatischen Dihydroxyverbindung umsetzt. Diese Alkalimetallsalze werden in leichtem Überschuss gegenüber der stöchiometrischen Menge zu dem Dichlorphosphazenen-Oligomer gegeben. Diese Phosphazenenverbindungen können jeweils allein oder als Gemisch von zwei oder mehreren verwendet werden.

**[0028]** Die Mengen des niedermolekularen Polyphenylenetherharzes (a) und der Phosphazenenverbindung (b) betragen 20–95 Gew.-% Polyphenylenether und 80–5 Gew.-% einer Phosphazenenverbindung, vorzugsweise 20–85 Gew.-% Polyphenylenether und 80–15 Gew.-% einer Phosphazenenverbindung. Eine größere Menge des Polyphenylenharzes ist nicht bevorzugt, da sie die Verarbeitbarkeit reduziert, und andererseits ist eine kleinere Menge davon auch nicht bevorzugt, da dann häufig die Flammhemmung verleihende Wirkung reduziert wird.

**[0029]** Weiterhin können in der flammhemmenden Zusammensetzung herkömmlicherweise bekannte Nicht-halogen- und Nichtantimon-Flammhemmer in Kombination in einer Menge, mit der die flammhemmende Wirkung erreicht wird, verwendet werden. Beispiele für diese Flammhemmer können folgende sein: Phosphorsäureester, wie Triphenylphosphat, Trikresylphosphat, Triäthylphenylphosphat, Kresyldiphenylphosphat, Xylenyldiphenylphosphat, Dixylenylphenylphosphat, Hydrochinonbisphosphat, Resorcinbisphosphat und Bisphenol-A-bisphosphat, Metallhydroxide, wie Magnesiumhydroxid, Aluminiumhydroxid und Calciumaluminat, stickstoffhaltige Verbindungen, wie Triazinverbindungen, Melamine, Melamincyanurate, Melaminharze und Guanidinverbindungen sowie siliciumhaltige Verbindungen.

**[0030]** Die Form der flammhemmenden Zusammensetzung unterliegt keiner besonderen Einschränkung, solange die flammhemmende Wirkung erreicht werden kann. Die flammhemmende Zusammensetzung wird zum Beispiel als Pulver, Tabletten, Granulat, Blöcke, Wachs, Flüssigkeit, Öl usw. bereitgestellt. Weiterhin kann gegebenenfalls auch eine verdampfte flammhemmende Zusammensetzung verwendet werden. Weiterhin können in der flammhemmenden Zusammensetzung das Polyphenylenetherharz und die Phosphazenenverbindung vollständig ineinander gelöst sein, oder diese beiden Komponenten können einfach miteinander gemischt wer-

den. Außerdem kann die flammhemmende Zusammensetzung ein Gemisch von zwei Quellen sein, eine mit gelösten Komponenten und eine mit gemischten Komponenten.

**[0031]** Die Verfahren zur Herstellung der flammhemmenden Zusammensetzung unterliegen keiner besonderen Einschränkung, solange das Verfahren die flammhemmende Wirkung ergibt. Der Polyphenylenether und die Phosphazenenverbindung können schmelzgemischt werden, um die Zusammensetzung zu erhalten, wobei Extruder oder dergleichen verwendet werden können. Es kann ein Verfahren verwendet werden, bei dem beide Komponenten oder nur eine Komponente in einem organischen Lösungsmittel oder dergleichen gelöst wird und die beiden Komponenten miteinander gemischt werden, und die Zusammensetzung kann erhalten werden, indem man das Lösungsmittel aus dem Gemisch entfernt.

**[0032]** Die flammhemmende Zusammensetzung wird am zweckmäßigsten für flammhemmende Harze, Lacke, Beschichtungsmittel, Lithiumionenbatterien, Kautschuke, Gleitmittel, nichtentzündliche Elektrolytlösungen und dergleichen verwendet.

**[0033]** Die flammhemmende Zusammensetzung kann in Kombination mit herkömmlicherweise bekannten Harzen verwendet werden. Die Harze unterliegen keiner besonderen Einschränkung, und zweckmäßigerweise können bekannte duroplastische Harze und thermoplastische Harze verwendet werden. Beispiele für thermoplastische Harze können Polycarbonate, Polyphenylenether, Polyphenylensulfide, Polypropylen, Polyethylen, Polystyrol, stoßfeste Polystyrole, elastomerhaltige Polystyrole, syndiotaktisches Polystyrol, ABS-Harze, Polycarbonat-ABS-Harz-Legierungen, Polyalkylenterephthalate, wie Polybutylenterephthalat, Polyethylenterephthalat und Polypropylenterephthalat, Polyamide, thermotrope flüssigkristalline Harze und dergleichen sein. Besonders gut geeignet sind Polyphenylenether, Polystyrol, Legierungen von Polyphenylenether und Polystyrol, Legierungen von Polyphenylenether und Polyamid, Legierungen von Polyphenylenether und thermotropem flüssigkristallinem Harz sowie Legierungen von Polyphenylenether und Polyphenylensulfid.

**[0034]** Zu den geeigneten duroplastischen Harzen gehören ungesättigte Polyesterharze, Vinylesterharze, Diallylphthalatharze, Epoxyharze, Cyanatharze, Xyloharze, Triazinharze, Phenolharze, Harnstoffharze, Melaminharze, Benzoguanaminharze, Urethanharze, Ketonharze, Alkydharze, Furanharze, Styrolpyridinharze, Silikonharze und synthetische Kautschuke sowie Epoxyharze. Von diesen sind Epoxyharze besonders bevorzugt.

**[0035]** Die verwendeten Harze können jeweils allein oder in Kombination von zwei oder mehreren verwendet werden.

**[0036]** Zu den Epoxyharzen, die zweckmäßigerweise für die flammhemmende Zusammensetzung verwendet werden, können unter anderem Verbindungen gehören, die wenigstens zwei Epoxygruppen in einem Molekül aufweisen. Beispiele für Epoxyharze können Bisphenol-A-Epoxy-Harze, Bisphenol-F-Epoxy-Harze, Bisphenol-S-Epoxy-Harze, Resorcin-Epoxy-Harze, Novolak-Epoxy-Harze, Biphenyl-Epoxy-Harze, multifunktionelle Epoxy-Harze und dergleichen sein, und diese Epoxyharze können jeweils allein oder in Kombination verwendet werden.

**[0037]** Wenn die flammhemmende Zusammensetzung zu duroplastischen Harzen gegeben wird, bilden die Harze außerdem vorzugsweise eine kontinuierliche Schicht auf dem Artikel, in der der Polyphenylenether (a) dispergiert ist. In diesem Fall hat der Polyphenylenether einen mittleren Durchmesser des dispergierten Teilchens von 10 µm oder weniger, vorzugsweise 5 µm oder weniger. Ein Durchmesser des dispergierten Teilchens von mehr als 10 µm ist nicht bevorzugt, da die Zusammensetzung dann eine reduzierte flammhemmende Wirkung, reduzierte mechanische Eigenschaften, wie Bohrbeständigkeit, reduzierte Stabilität der elektrischen Merkmale, ein schlechtes Erscheinungsbild der Zusammensetzung und dergleichen hat. Alternativ dazu können der Polyphenylenether und die duroplastischen Harze auch vollständig ineinander gelöst werden.

**[0038]** Die Art und Weise, wie man den Durchmesser des dispergierten Teilchens erreicht, unterliegt keiner besonderen Einschränkung.

**[0039]** Der mittlere Durchmesser des Polyphenylenetherharzes zur Bildung einer dispersen Phase wird in einer Weise bestimmt, wie sie unten beschrieben ist. Ein Formkörper aus der Zusammensetzung wird bei gewöhnlichen Temperaturen bis tiefen Temperaturen gebrochen, und eine freigelegte Oberfläche wird mit einem Rasterelektronenmikroskop beobachtet und photographiert. Dann wird der Äquivalentdurchmesser von dispergierten Teilchen des Polyphenylenetherharzes (der Durchmesser eines Kreises, der dieselbe Fläche einnimmt wie ein dispergiertes Teilchen) bestimmt, und der mittlere Teilchendurchmesser wird gemäß der folgenden



Gleichung berechnet:

$$\text{Mittlerer Teilchendurchmesser} = \frac{\sum (D_i)^4 \cdot N_i}{\sum (D_i)^3 \cdot N_i}$$

wobei:

Di: Kreisäquivalentdurchmesser der dispergierten Teilchen (µm);

Ni: Zahl der dispergierten Teilchen, deren Kreisäquivalentdurchmesser Di ist.

**[0040]** Wenn die flammhemmende Zusammensetzung unter Bildung einer flammhemmenden Harzzusammensetzung mit einem Harz kombiniert wird, kann das Verhältnis beider Komponenten zueinander nicht mit Gewissheit bestimmt werden, da die flammhemmende Eigenschaft für jedes zu verwendende Harz unterschiedlich ist. Vorzugsweise beträgt die Konzentration des Phosphors in der flammhemmenden Harzzusammensetzung 0,5 Gew.-% oder mehr für modifizierte Polyphenylenether und Polycarbonat-ABS-Legierungen, denen leicht flammhemmende Eigenschaften verliehen werden können, und 1 Gew.-% oder mehr für Polystyrol, Polybutadien, Styrol-copolymerisierte Elastomere, ABS-Harze, Epoxyharze, Phenolharze und dergleichen, die brennbar sind. Die Phosphorkonzentration von 8 Gew.-% oder mehr, um flammhemmende Eigenschaft zu verleihen, wäre wegen eines übermäßig großen Anteils der flammhemmenden Zusammensetzung in der Harzzusammensetzung impraktikabel und ist nicht bevorzugt, da der Flammhemmer aus der Oberfläche des Harzes ausbluten könnte. Zu den Verfahren zum Mischen der flammhemmenden Zusammensetzung und des Harzes können ein Verfahren, bei dem eine flammhemmende Zusammensetzung zuerst hergestellt und dann durch einen Extruder oder Knetter mit einem Harz gemischt wird, ein Verfahren, bei dem eine flüssige flammhemmende Zusammensetzung mit einer Harzlösung oder einer härtbaren Harzvorläuferlösung gemischt wird, ein Verfahren, bei dem ein Polyphenylenether mit niedrigem Molekulargewicht und eine Phosphazenenverbindung einem einzigen Schmelz- und Mischschritt unter Verwendung eines Extruders unterzogen wird, so dass eine flammhemmende Zusammensetzung entsteht, und dergleichen gehören.

**[0041]** Was das Mischverhältnis von Komponente (a), Komponente (b) und einem Harz betrifft, so beträgt die Summe des Gehalts an Komponente (a) und der doppelten Menge des Gehalts an Komponente (b) 15 Gew.-% oder mehr, vorzugsweise 20 Gew.-% oder mehr, besonders bevorzugt 40 Gew.-% oder mehr. Eine Summe des Gehalts an Komponente (a) und der doppelten Menge des Gehalts an Komponente (b) von weniger als 15 Gew.-% ist nicht bevorzugt, da möglicherweise keine ausreichende flammhemmende Eigenschaft erhalten wird, wenn die flammhemmende Zusammensetzung zu einem Harz gegeben wird.

**[0042]** Additive können in Mengen, die die flammhemmende Wirkung nicht beeinträchtigen, für das flammhemmende Harz verwendet werden. Wenn es zum Beispiel notwendig ist, die Steifigkeit oder Maßhaltigkeit der Harzzusammensetzung zu verbessern, können anorganische Füllstoffe in einer solchen Menge hinzugefügt werden, dass die flammhemmende Wirkung nicht beeinträchtigt wird. Zu den typischerweise verwendeten Füllstoffen, deren Typ je nach den Objekten willkürlich gewählt werden kann, gehören Glasfasern, Kaliumtitanatfasern, Glasgewebe, Glasflocken, Kohlefasern, Glimmer, Talk, Siliciumoxid, Zirkon, Aluminiumoxid, Graphit, Fulleren, Gips, Quarz, Magnesit, Kaolin, Siliciumcarbid, Calciumcarbonat, Eisenpulver, Kupferpulver und dergleichen.

**[0043]** Um der Harzzusammensetzung weiterhin noch andere Merkmale zu verleihen, können Weichmacher, Stabilisatoren, wie Antioxidantien und UV-Absorber, Antistatikmittel, Entspannungsmittel, Trennmittel, Fließverbesserer, Farbstoffe, Sensibilisatoren, Farbpigmente, Oberflächenbehandlungsmittel, Kautschukpolymere und dergleichen hinzugefügt werden. Außerdem ist es möglich, die flammhemmende Eigenschaft weiter zu verbessern, indem man bekannte Flammhemmer und flammhemmende Hilfsstoffe, wie zum Beispiel Alkalimetallhydroxide oder Erdalkalimetallhydroxide, wie Magnesiumhydroxid und Aluminiumhydroxid, die Kristallwasser enthalten, Zinkboratverbindungen, Bleistannatverbindungen und anorganische Siliciumverbindungen, wie Siliciumoxid, Kaolin und Talk, hinzufügt.

**[0044]** Die Verfahren zum Mischen dieser Additive unterliegen keiner besonderen Einschränkung, solange sie die flammhemmende Wirkung nicht beeinträchtigen, und können zum Beispiel das Einmischen von Additiven in eine flammhemmende Zusammensetzung im voraus oder das Einmischen von Additiven in ein Harz im voraus umfassen. Außerdem können die flammhemmende Zusammensetzung, das Harz und die Additive auch gleichzeitig miteinander gemischt werden, oder sie können nacheinander miteinander gemischt werden.

**[0045]** Wenn die flammhemmende Zusammensetzung für ein vernetzbares Harz verwendet wird, kann ein Härter verwendet werden, um die Härtungstemperatur zu reduzieren oder die Härtungsreaktion zu fördern. Zu

den zu verwendenden Härtern können unter anderem herkömmlicherweise bekannte Härter für vernetzbare Harze gehören. Beispiele für Härter sind Amine, wie Diethylentriamin, Triethylentetramin, Tetraethylenpentaamin, Pentaethylenhexamin, Diethylaminopropylamin, 3,9-Bis(3-aminopropyl)-2,4,8,10-tetraoxaspiro[5.5]undecan, Menthendiamin, Isophorondiamin, N-Aminoethylpiperidin, m-Xylylendiamin (m-Xylol- $\alpha,\alpha'$ -diamin), m-Phenylendiamin, Diaminodiphenylmethan, Diaminodiphenylsulfon, Dicyandiamid und Adipinsäuredihydrazid, Phenolharze, wie Phenol-Novolak-Harze und Kresol-Novolak-Harze, Polymercaptane, wie flüssige Polymercaptane und Polysulfide, Säureanhydride, wie Maleinsäureanhydrid, Phthalsäureanhydrid, Tetrahydrophthalsäureanhydrid, Hexahydrophthalsäureanhydrid, Methyltetrahydrophthalsäureanhydrid, Methylhexahydrophthalsäureanhydrid, Methyl-5-norbornen-2,3-dicarbonsäureanhydrid, Pyromellithsäureanhydrid, Methylcyclohexentetracarbonsäureanhydrid, Dodecylbernsteinsäureanhydrid, Trimellithsäureanhydrid, 1,4,5,6,7,7-Hexachlor-5-norbornen-2,3-dicarbonsäureanhydrid, Benzophenontetracarbonsäureanhydrid und Ethylenglycolbis(anhydrotrimellitat), tertiäre Amine, wie Triethylamin, Tributylamin, Benzyldimethylamin, 2-(Dimethylaminomethyl)phenol und 2,4,6-Tris(diaminomethyl)phenol, Imidazole, wie 2-Methylimidazol, 2-Ethylimidazol, 2-Ethylimidazol, 2-Ethyl-4-methylimidazol, 2-Phenylimidazol, 2-Undecylimidazol, 2-Heptadecylimidazol und 2-Phenyl-4-methylimidazol, organische Phosphine, wie Triphenylphosphin und Tributylphosphin, Borate, wie Triphenylphosphintetraphenylborat, Tetraphenylphosphoniumtetraphenylborat und Triethylamintetraphenylborat, chinoiden Verbindungen, wie 1,4-Benzochinon, 1,4-Naphthochinon, 2,3-Dimethyl-1,4-benzochinon, 2,6-Dimethylbenzochinon und 2,3-Dimethoxy-1,4-benzochinon, Härter des kationischen Polymerisationstyps, wie ein Bortrifluorid-Ethylamin-Komplex, latente Härter und dergleichen. Diese Härter können jeweils allein oder in Kombination verwendet werden. Außerdem unterliegt die zugefügte Menge dieser Härter keiner Einschränkung, liegt jedoch wünschenswerterweise in einem solchen Bereich, dass nur eine begrenzte Menge nicht umgesetzter Komponenten zurückbleibt.

**[0046]** Das Verfahren des Mischens der flammhemmenden Zusammensetzung und des Harzes unterliegt keiner Einschränkung, solange damit die flammhemmende Wirkung erreicht werden kann. Das Polyphenylenetherharz mit dem niedrigen Molekulargewicht und die Phosphazenenverbindung als Komponenten der flammhemmenden Zusammensetzung können im voraus miteinander gemischt und dann mit einem Harz gemischt werden, oder das Polyphenylenetherharz mit dem niedrigen Molekulargewicht, die Phosphazenenverbindung und ein Harz können miteinander gemischt werden. Weiterhin werden der Polyphenylenether mit dem niedrigen Molekulargewicht und ein Harz im voraus miteinander gemischt, und dann kann die Phosphazenenverbindung mit dem Gemisch gemischt werden, oder die Phosphazenenverbindung und ein Harz können im voraus miteinander gemischt werden, und dann kann das Polyphenylenetherharz mit dem niedrigen Molekulargewicht mit dem Gemisch gemischt werden. Die Reihenfolge und das Verfahren des Mischens des Polyphenylenetherharzes mit dem niedrigen Molekulargewicht und der Phosphazenenverbindung, die die Komponenten der flammhemmenden Zusammensetzung bilden, und eines Harzes unterliegen also keiner besonderen Einschränkung, solange die flammhemmende Wirkung erreicht werden kann.

**[0047]** Die Zusammensetzung kann hergestellt werden, indem man die flammhemmende Zusammensetzung und ein Harz mit Knetmaschinen, wie Extrudern, Heizwalzen, Knetern und Banbury-Mischern, knetet. Wenn die flammhemmende Zusammensetzung mit einem thermoplastischen Harz gemischt wird, ist ein Kneten mit Extrudern im Hinblick auf die Produktivität bevorzugt. Die Knettemperatur kann von der bevorzugten Verarbeitungstemperatur des Grundharzes abhängen, und sie liegt als Richtlinie im Bereich von 200°C bis 360°C und liegt vorzugsweise im Bereich von 240°C bis 320°C.

**[0048]** Im Falle eines duroplastischen Harzes kann ein Verfahren verwendet werden, wie es im Folgenden beschrieben ist. Das heißt, die Komponenten für die Herstellung einer Harzzusammensetzung werden mit einem duroplastischen Harz gemischt, und zwar ohne ein Lösungsmittel oder gegebenenfalls unter Verwendung eines Lösungsmittels, das es erlaubt, die Komponenten und das duroplastische Harz gleichmäßig miteinander zu mischen. Dann wird das Lösungsmittel aus dem Gemisch entfernt, wobei man die Harzzusammensetzung erhält, die dann in eine Form gegossen und gehärtet wird. Die gehärtete Harzzusammensetzung wird gekühlt und aus der Form entnommen, so dass man einen Formkörper erhält. Alternativ dazu kann die Harzzusammensetzung auch in eine Form gegossen und durch Heißwalzen gehärtet werden. Das Lösungsmittel zum Auflösen der jeweiligen Komponenten unterliegt keiner besonderen Einschränkung, solange es die verschiedenen Materialien gleichmäßig miteinander mischen kann und seine Verwendung die flammhemmende Wirkung nicht beeinträchtigt. Beispiele für das Lösungsmittel sind Toluol, Xylol, Aceton, Methylethylketon, Diethylketon, Cyclopentanon, Cyclohexanon, Dimethylformamid, Methylcellosolve, Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, n-Pentanol, n-Hexanol, Cyclohexanol, n-Hexan, n-Pentan und dergleichen.

**[0049]** Ein weiteres Beispiel für die Zusammensetzung kann hergestellt werden, indem man die flammhemmende Zusammensetzung und ein Harz mit Knetmaschinen, wie Heizwalzen, Knetern, Banbury-Mischern und

Extrudern, knetet, und dann wird die geknetete Zusammensetzung abgekühlt, pulverisiert und durch Transferformen, Spritzgießen, Formpressen oder dergleichen geformt. Außerdem variiert das Härungsverfahren in Abhängigkeit von den zu verwendenden Härtern und unterliegt keiner besonderen Einschränkung. Zum Beispiel kann das Härungsverfahren eine thermische Härtung, Photohärtung, Härtung unter Druck, Härtung durch Feuchtigkeit und dergleichen umfassen und unterliegt keiner Einschränkung, solange mit dem Härungsverfahren die flammhemmende Wirkung erreicht werden kann. Die Reihenfolge des Mischens der Komponenten unterliegt keiner besonderen Einschränkung, solange die flammhemmende Wirkung erreicht werden kann. Ein Verfahren, das für das Harz geeignet ist, kann für die flammhemmende Zusammensetzung verwendet werden.

**[0050]** Die flammhemmende Harzzusammensetzung, in der die flammhemmende Zusammensetzung verwendet wird, kann optimal verwendet werden für elektrische und elektronische Teile, wie Spulenwickelkerne, Rücklauftransformatoren, Steckverbinder und Ablenkjoche, Anwendungen für elektrische und elektronische Materialien, wie Platinen, Leiterplatten, Dichtungsmittel, elektrische Isolationsmaterialien, elektrische Beschichtungsmittel, Lamine, Firnisse für Hochgeschwindigkeitsbetrieb, fortgeschrittene Verbundstoffe, Drähte, Antennenmaterialien, Kabel und hochleistungsfähige Formmassen, Beschichtungen, Kleber, Beschichtungsmaterialien, Geschirr, Knöpfe, Faser- und Papierbehandlungsmittel, Dekorlamine, UV-härtbare Tinte, Dichtungsmittel, Kunstleder, wärmedämmende und Polstermaterialien, Materialien zum Wasserdichtmachen von Beschichtungsfolien, antikorrosive Auskleidung, Bindemittel für Formen, Lack, Farbe, Tintenmodifikatoren, Harzmodifikatoren, Flugzeuginnenmaterialien, Matrizen für Verbundstoffe, Hausrat, Büroautomationsgeräte, audiovisuelle Geräte, Batterieanwendungen, Beleuchtungsgeräte, Anwendungen für Kraftfahrzeugteile, Gehäuseanwendungen, ETC, ITC, Mobiltelefonanwendungen und dergleichen.

#### Beispiele

**[0051]** Die flammhemmende Zusammensetzung wird ausführlich anhand der folgenden Beispiele erläutert, doch soll die vorliegende Erfindung nicht auf diese Beispiele beschränkt sein. Außerdem unterliegt das Verfahren zur Herstellung der Zusammensetzung keiner besonderen Einschränkung, solange mit dem Verfahren verschiedene Materialien gleichmäßig miteinander gemischt werden können. Außerdem bedeutet "%" Gew.-%, wenn nichts anderes angegeben ist.

#### 1) Bestimmung des Zahlenmittels des Molekulargewichts

**[0052]** Das Zahlenmittel des Molekulargewichts wurde unter Verwendung des Gelpermeationschromatographie-Systems "SHODEX GPC System 21", das von Showa Denko K.K. hergestellt wurde, einer Säule, bei der K-800D-K805L-K805L in Reihe geschaltet sind, und eines UV-Detektors bestimmt, wobei man eine Chloroformlösung von 40°C mit 1,0 ml/min fließen ließ. Eine Eichkurve wurde hergestellt, wobei man Standard-Polystyrole mit Molekulargewichten von 550, 1300, 2960, 9680, 28 600, 65 900 und 172 000 verwendete. Die Nachweiswellenlänge für die Herstellung der Eichkurve betrug 254 nm, und die Wellenlänge für die Bestimmung von Polyphenylenether betrug 283 nm.

#### 2) Flammhemmung

**[0053]** Der Test wurde gemäß dem UL-94-Vertikalentzündbarkeitstest durchgeführt, wobei man ein geformtes Teststück mit 128 mm Länge × 12,8 mm Breite × 1,6 mm Dicke verwendete, und das Teststück wurde auf der Grundlage der Gesamtbrenndauer, wenn das Teststück 10mal mit einer Flamme in Kontakt gebracht wurde, und in Abhängigkeit davon, ob Baumwolle durch die herabtropfenden brennenden Tropfen entzündet wurde, in eine der vier Klassen eingeordnet, d.h. V0, V1, V2 und unter Standard.

#### 3) Beobachtung der Bruchfläche

**[0054]** Ein Rasterelektronenmikroskop (JSM-6700F, hergestellt von JEOL, Ltd., im Folgenden als SEM bezeichnet) wurde verwendet, um die Bruchfläche einer Probe bei 10 000facher Vergrößerung zu messen. Die Probe wurde hergestellt, indem man Platin oder Kohlenstoff auf die Bruchfläche eines gehärteten Artikels der Harzzusammensetzung auftrug.

#### 4) Bohrbeständigkeit

**[0055]** Ein geformtes Teststück von 50 mm Länge × 50 mm Breite × 2 mm Dicke wurde hergestellt. Mit einem elektrischen Bohrer mit einem Bohreinsatz von 1 mm Durchmesser wurde im mittleren Teil des geformten Teststücks ein Loch gebohrt. Visuelle Beobachtungen wurden angestellt, um zu bestimmen, ob es am Loch zu Ab-

splitterungen kam.

#### 5) Elektrische Merkmale

**[0056]** Ein geformtes Teststück von etwa 2 mm Dicke wurde verwendet, um die Dielektrizitätskonstante und den dielektrischen Verlustfaktor bei einer Frequenz von 1 GHz zu messen.

#### 6) Mittlerer Durchmesser der dispergierten Teilchen des Polyphenylenetherharzes

**[0057]** Ein geformtes Teststück wurde bei Raumtemperatur gebrochen, und der Querschnitt wurde mit einem Rasterelektronenmikroskop zur Beobachtung und zum Photographieren 10 000fach vergrößert. Der Mittelwert der Kreisäquivalentdurchmesser der dispergierten Teilchen wurde gemäß der in der Beschreibung beschriebenen Gleichung bestimmt.

#### 7) Bestimmung des Polyphenylenether-Teilchendurchmessers

**[0058]** Der aus jedem Beispiel erhaltene Polyphenylenether wurde durch ein Sieb mit einer Öffnung von 1000 µm passiert, und das Gewicht des gesiebten Polyphenylenethers wurde gemessen. Der durch das Sieb pasierte Polyphenylenether wurde dann in Methanol dispergiert, um den Teilchendurchmesser zu messen, wobei man den Laserbeugungsteilchengrößenanalysator SALD-2000 (hergestellt von Shimadzu Corporation) verwendete. Wenn die Menge des Polyphenylenethers, der auf dem Sieb zurückblieb, 50% der Gesamtmenge des durch das Sieb gegebenen Polyphenylenethers überstieg, wurde der Teilchendurchmesser zu > 1000 µm bestimmt.

#### 8) Verarbeitbarkeit (MFR)

**[0059]** Diese wurde bei 220°C unter einer Last von 10 kg im Einklang mit JIS K7210 gemessen.

#### 9) Wärmebeständigkeit (Formbeständigkeit in der Wärme)

**[0060]** Diese wurde unter einer Last von 18,6 kg unter Verwendung eines Teststücks von 1/4 inch im Einklang mit ASTM-D-648 gemessen.

#### 10) Haftung an Epoxyharz

**[0061]** Ein Gemisch von 84,5% AER 250 und 15,5% Härter (A) wurde in eine Form von 50 × 90 mm gegossen. Eine geformte Platte von 50 × 90 mm aus einem thermoplastischen Harz wurde auf das Gemisch in der Form gelegt. Dieses wurde in einer Heißpresse unter den Bedingungen 80°C/0 kgf/cm<sup>2</sup>/2 Minuten, 80°C/10 kgf/cm<sup>2</sup>/2 Minuten und 80°C/40 kgf/cm<sup>2</sup>/20 Minuten gehärtet, um ein Teststück zur Bestimmung der Haftung herzustellen. Das resultierende Teststück wurde 48 Stunden lang unter den Bedingungen 50°C und relative Feuchtigkeit von 95% einer Feuchtigkeitsabsorption ausgesetzt. Die Anwesenheit oder Abwesenheit von Abblätterung nach dem Test wurde bestimmt.

#### 11) Anwesenheit oder Abwesenheit von Eintrübung

**[0062]** Ein Streifenprobekörper von 128 mm Länge × 12,8 mm Breite × 0,8 mm Dicke mit einem Querschnitt des Angussteils von 2 mm × 0,8 mm wurde mit einem Einspritzdruck von 120 kgf/cm<sup>2</sup> und bei einer Zylindertemperatur von 290°C für Beispiel 19 und Vergleichsbeispiel 16 oder 260°C für Beispiel 20 und Vergleichsbeispiel 17 spritzgegossen. Visuelle Beobachtungen wurden gemacht, um zu bestimmen, ob es in der Nachbarschaft des Angussteils zu einer Eintrübung kam.

**[0063]** In den Beispielen und Vergleichsbeispielen wurden die folgenden Komponenten verwendet:

– Epoxyharze

**[0064]** AER 250 (hergestellt von Asahi Kasei Epoxy Co., Ltd.); Epoxyäquivalent 184–186.

– Polyphenylenether

**[0065]** (PPE-1): Poly-2,6-dimethyl-1,4-phenylenether mit einem durch GPC bestimmten Zahlenmittel des Mo-

lekulargewichts als Polystyrol von 2300 und einem mittleren Teilchendurchmesser von 38  $\mu\text{m}$ .

**[0066]** (PPE-2): Poly-2,6-dimethyl-1,4-phenylenether mit einem durch GPC bestimmten Zahlenmittel des Molekulargewichts als Polystyrol von 3100 und einem mittleren Teilchendurchmesser von 43  $\mu\text{m}$ .

**[0067]** (PPE-3): Dieser wurde erhalten durch gründliches Mischen von 150 g PPE-1, 37,5 g AER 250 und 4,5 g Tri-n-butylamin (wobei das Reagens von Wako Pure Chemical Industries, Ltd., hergestellt wurde), hermetisches Versiegeln des Gemischs in einem Autoklaven und Erhitzen des Gemischs in dem Autoklaven auf 130°C während einer Stunde.

**[0068]** (PPE-4): Poly-2,6-dimethyl-1,4-phenylenether mit einem in Chloroformlösung bei 30°C gemessenen  $\eta_{\text{sp}}/c$  von 0,43 und einem Gewichtsmittel des Molekulargewichts/Zahlenmittel des Molekulargewichts von 2,8.

#### – Phosphazene

**[0069]** FR-1: ein cyclisches Phenoxyphosphazen, das 92,6% eines cyclischen Phenoxyphosphazen-Trimers, 5,0% eines cyclischen Phenoxyphosphazen-Tetramers und 2,4% anderer Phosphazenverbindungen umfasst.

#### – Andere Flammhemmer

**[0070]** FR (A): ein Ester einer kondensierten Phosphorsäure, der aus Bisphenol A und Phenol als Rohstoffen synthetisiert wurde und der 85,3% einer Verbindung mit  $n = 1$  und 12,6% einer Verbindung von  $n = 2$  in der unten beschriebenen allgemeinen Formel umfasst.

**[0071]** FR (B): CR 733S (hergestellt von Daihachi Chemical Industry Co., Ltd.).

#### – Härter

**[0072]** Härter (A): m-Xylol- $\alpha,\alpha'$ -diamin (hergestellt von Wako Pure Chemical Industries, Ltd.).

#### – Kautschukverstärktes Polystyrol (HIPS)

**[0073]** Ein kautschukverstärktes Polystyrol mit einem Kautschukgehalt von 9 Gew.-%, einem in Toluol bei 30°C gemessenen  $\eta_{\text{sp}}/c$  von Matrixpolystyrol von 0,64 und einem Volumenmittel des Kautschukteilchendurchmessers von 1,5  $\mu\text{m}$ .

#### – Polycarbonate (PC)

**[0074]** Panlite L-1250Y (hergestellt von Teijin Chemicals Ltd.), nichtflammhemmende transparente Qualität.

#### – Hydrierte Blockcopolymere (HTR)

**[0075]** Ein hydriertes Produkt eines Styrol-Butadien-Styrol-Blockcopolymers mit einem Zahlenmittel des Molekulargewichts von 60 000 mit zwei Styrolpolymerblöcken mit einem Zahlenmittel des Molekulargewichts von 15 000.

#### – Polyamide (PA)

**[0076]** Leona 1300 (hergestellt von der Asahi Kasei Corporation).

#### – Polybutylenterephthalat (PBT)

**[0077]** Teijin PBT C7000 (hergestellt von Teijin Limited), nichtflammhemmende Qualität.

#### Beispiele 1 bis 4

**[0078]** AER 250, PPE-1 und FR-1 wurden jeweils in einer Menge, die in Tabelle 1 gezeigt ist, mit Methylethylketon gemischt und gleichmäßig darin gelöst, indem man die Gemische 30 Minuten lang in einem auf 130°C erhitzten Ölbad rührte. Die Gemische wurden 2 Stunden lang in dem Ölbad von 130°C weitererhitzt, um Methylethylketon zu entfernen. Dann wurden die resultierenden Gemische 2 Stunden lang in einem auf eine Tem-

peratur von 140°C eingestellten Vakuumtrockner bei 1 mm Hg oder weniger vakuumgetrocknet, um das Methylthylketon vollständig zu entfernen. Die resultierenden Gemische wurden auf 110°C gehalten, und der Härter (A) wurde hinzugefügt.

**[0079]** Die Gemische mit dem Härter (A) wurden 60 Sekunden lang unter Rühren erhitzt und dann in eine Form gegossen.

**[0080]** Dann wurden die Gemische in der Form in einer Heißpresse 2 Minuten lang bei 100°C/0 kgf/cm<sup>2</sup>, 2 Minuten lang bei 100°C/10 kgf/cm<sup>2</sup> und 10 Minuten lang bei 100°C/40 kgf/cm<sup>2</sup> gehärtet. Die gehärteten Gemische wurden aus der Form entnommen und schließlich 2 Stunden lang bei 120°C nachgehärtet, wobei man geformte Teststücke erhielt. Die geformten Teststücke wurden dem Entzündbarkeitstest unterzogen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 gezeigt:

Tabelle 1

	Bsp. 1	Bsp. 2	Bsp. 3	Bsp. 4
AER250/%	55,4	50,1	49,7	52,1
PPE-1/%	18,5	16,7	33,1	22,3
Härter (A)/%	10,1	9,2	9,2	9,6
FR-1/%	16	24	8	16
[UL-Test]	V0	V0	V0	V0
Mittlere Brennzeit/ Sekunden	3,0	3,4	4,3	2,8
Dielektrizitätskonstante [1 GHz]	3,10	3,11	3,04	3,09

Vergleichsbeispiel 1

**[0081]** AER 250 in einer Menge von 84,5% wurde auf 110°C gehalten, und dazu wurde der Härter (A) in einer Menge von 15,5 Gew.-% gegeben. Das resultierende Gemisch wurde 90 Sekunden lang unter Rühren erhitzt und dann in eine Form gegossen.

**[0082]** Dann wurde das Gemisch in der Form in einer Heißpresse 2 Minuten lang bei 100°C/0 kgf/cm<sup>2</sup>, 2 Minuten lang bei 100°C/10 kgf/cm<sup>2</sup> und 10 Minuten lang bei 100°C/40 kgf/cm<sup>2</sup> gehärtet. Das gehärtete Gemisch wurde aus der Form entnommen und schließlich 2 Stunden lang bei 120°C nachgehärtet, wobei man ein geformtes Teststück erhielt. Das geformte Teststück wurde dem Entzündbarkeitstest unterzogen. Das geformte Teststück wurde als unter Standard bewertet. Das Ergebnis ist in Tabelle 2 gezeigt.

Vergleichsbeispiele 2 bis 5

**[0083]** Geformte Teststücke wurden nach einem ähnlichen Verfahren wie in Beispiel 1 hergestellt, außer dass die Komponenten und ihre Mengen so abgeändert waren, wie es in Tabelle 2 gezeigt ist. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 gezeigt:

Tabelle 2

	Vergl.- Bsp. 1	Vergl.- Bsp. 2	Vergl.- Bsp. 3	Vergl.- Bsp. 4	Vergl.- Bsp. 5
AER250/%	84,5	65,9	64,2	50,1	50,1
PPE-1/%	0	22,0	0	16,7	16,7
Härter (A)/%	15,5	12,1	11,8	9,2	9,2
FR-1/%	0	0	24	–	–
FR(A)/%	–	–	–	24	–
FR(B)/%	–	–	–	–	24
Phosphorgehalt/%	0	0	3,2	2,1	2,6
[UL-Test]	unter Standard	unter Standard	unter Standard	unter Standard	unter Standard
Mittlere Brennzeit/ Sekunden	126,3	107,2	21,1	11,0	52,9
Dielektrizitätskonstante [1 GHz]	3,29	3,03	3,11	3,17	3,24

Beispiele 5 bis 8

**[0084]** AER 250, PPE-2 und FR-1 wurden jeweils in einer Menge, die in Tabelle 3 gezeigt ist, mit Methylethylketon gemischt und gleichmäßig darin gelöst, indem man das Gemisch 30 Minuten lang in einem auf 130°C erhitzten Ölbad rührte. Die Gemische wurden 2 Stunden lang in dem Ölbad von 130°C weitererhitzt, um Methylethylketon zu entfernen. Dann wurden die resultierenden Gemische 2 Stunden lang in einem auf eine Temperatur von 140°C eingestellten Vakuumtrockner bei 1 mm Hg oder weniger vakuumgetrocknet, um das Methylethylketon vollständig zu entfernen. Die resultierenden Gemische wurden auf 110°C gehalten, und der Härter (A) wurde hinzugefügt. Die Gemische mit dem Härter (A) wurden 60 Sekunden lang unter Rühren erhitzt und dann in eine Form gegossen.

**[0085]** Dann wurden die Gemische in der Form in einer Heißpresse 1 Minute lang bei 150°C/0 kgf/cm<sup>2</sup>, 2 Minuten lang bei 150°C/10 kgf/cm<sup>2</sup> und 10 Minuten lang bei 150°C/40 kgf/cm<sup>2</sup> gehärtet. Die gehärteten Gemische wurden aus der Form entnommen und 2 Stunden lang bei 120°C nachgehärtet, wobei man geformte Teststücke erhielt. Die geformten Teststücke wurden dem Entzündbarkeitstest unterzogen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 gezeigt:

Tabelle 3

	Bsp. 5	Bsp. 6	Bsp. 7	Bsp. 8
AER250/%	55,4	50,1	49,7	52,1
PPE-2/%	18,5	16,7	33,1	22,3
Härter (A)/%	10,1	9,2	9,2	9,6
FR-1/%	16	24	8	16
[UL-Test]	V0	V0	V0	V0
Mittlere Brennzeit/ Sekunden	3,0	3,3	4,1	2,8
Dielektrizitätskonstante [1 GHz]	3,10	3,11	3,04	3,09

Beispiele 9 und 10

Vergleichsbeispiel 6

**[0086]** Geformte Teststücke wurden nach einem ähnlichen Verfahren wie in Beispiel 1 hergestellt, außer dass die Komponenten und ihre Mengen so abgeändert waren, wie es in Tabelle 4 gezeigt ist. Die geformten Teststücke wurden dem Entzündbarkeitstest unterzogen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 gezeigt:

Tabelle 4

	Bsp. 9	Bsp. 10	Vgl.-Bsp. 1	Vgl.-Bsp. 6
AER250/%	44,1	48,5	84,5	63,9
PPE-3/%	28,5	31,1	0	24,4
Härter (A)/%	11,4	12,4	18,5	11,7
FR-1/%	16	8	0	0
[UL-Test]	V0	V0	unter Standard	unter Standard
Mittlere Brennzeit/ Sekunden	1,0	4,8	126,3	87,3
Dielektrizitätskonstante [1 GHz]	3,08	3,05	3,29	3,04

Beispiel 11

**[0087]** PPE-1 in einer Menge von 18,5% und FR-1 in einer Menge von 16,0% wurden in einem auf 130°C erhitzten Ölbad mit Methylethylketon gemischt und gleichmäßig darin gelöst. Das Gemisch wurde 2 Stunden lang in dem Ölbad von 130°C weitererhitzt, um Methylethylketon zu entfernen. Dann wurde das resultierende Gemisch 2 Stunden lang in einem auf eine Temperatur von 140°C eingestellten Vakuumtrockner bei 1 mm Hg oder weniger vakuumgetrocknet, um das Methylethylketon vollständig zu entfernen, wobei man eine flammhemmende Zusammensetzung erhielt.

**[0088]** Die resultierende flammhemmende Zusammensetzung und AER 250 in einer Menge von 55,4% wurden in Methylethylketon gelöst, und dann wurde das Methylethylketon in ähnlicher Weise vollständig entfernt. Das resultierende Gemisch wurde auf 110°C gehalten und mit dem Härter (A) in einer Menge von 10,1% ver-



setzt. Das Gemisch mit dem Härter (A) wurde 60 Sekunden lang unter Rühren erhitzt und dann in eine Form gegossen.

**[0089]** Dann wurde das Gemisch in der Form in einer Heißpresse 2 Minuten lang bei 100°C/0 kgf/cm<sup>2</sup>, 2 Minuten lang bei 100°C/10 kgf/cm<sup>2</sup> und 10 Minuten lang bei 100°C/40 kgf/cm<sup>2</sup> gehärtet. Das gehärtete Gemisch wurde aus der Form entnommen und schließlich 2 Stunden lang bei 120°C nachgehärtet, wobei man ein geformtes Teststück erhielt. Das resultierende geformte Teststück wurde dem Entzündbarkeitstest unterzogen. Das Teststück hatte eine mittlere Brenndauer von 3,3 Sekunden und eine Flammbewertung von V-0.

#### Beispiel 12

**[0090]** FR-1 in einer Menge von 24% und PPE-1 in einer Menge von 16,7% wurden verwendet, um eine flammhemmende Zusammensetzung in ähnlicher Weise wie in Beispiel 11 herzustellen. Weiterhin wurden AER 250 in einer Menge von 50,1% und der Härter (A) in einer Menge von 9,2% verwendet, um ein geformtes Teststück in ähnlicher Weise wie in Beispiel 11 herzustellen. Das Teststück wurde dem Entzündbarkeitstest unterzogen, und es hatte eine mittlere Brenndauer von 3,5 Sekunden und eine Flammbewertung von V-0.

#### Beispiel 13

**[0091]** PPE, das gemäß einem im US-Patent Nr. 6,211,327 beschriebenen Verfahren synthetisiert wurde, wurde verwendet. Der Polyphenylenether umfasst Teilchen mit einem Durchmesser von jeweils 1000 µm oder mehr in einer Menge von 97% und hat einen mittleren Teilchendurchmesser von 1000 µm oder mehr und ein mittleres Molekulargewicht von etwa 3000 als Polystyrol.

**[0092]** AER 250 (Epoxyäquivalent 185) in einer Menge von 55,4%, PPE in einer Menge von 18,5%, FR-1 in einer Menge von 16,0% und Methylethylketon wurden alle miteinander gemischt, und das Gemisch wurde 30 Minuten lang in einem auf 130°C erhitzten Ölbad gerührt. Das Gemisch löste sich nicht vollständig auf, zeigte jedoch im Vergleich zum Polyphenylenether mit dem kleinen mittleren Teilchendurchmesser eine äußerst schlechte Löslichkeit. Das Gemisch wurde 2 Stunden lang weitergerührt, während in geeigneter Weise Methylethylketon hinzugefügt wurde, wodurch das Gemisch aufgelöst wurde. Das Gemisch wurde weiterhin 2 Stunden lang in dem Ölbad auf eine Temperatur von 130°C erhitzt, um Methylethylketon zu entfernen. Dann wurde das resultierende Gemisch 2 Stunden lang in einem auf eine Temperatur von 140°C eingestellten Vakuumtrockner bei 1 mm Hg oder weniger vakuumgetrocknet, um das Methylethylketon vollständig zu entfernen. Das resultierende Gemisch wurde auf 110°C gehalten, und dazu wurden 10,1% des Härters (A) gegeben. Das Gemisch mit dem Härter (A) wurde 60 Sekunden lang unter Rhren erhitzt und dann in eine Form gegossen.

**[0093]** Dann wurde das Gemisch in der Form in einer Heißpresse 1 Minute lang bei 150°C/0 kgf/cm<sup>2</sup>, 2 Minuten lang bei 150°C/10 kgf/cm<sup>2</sup> und 10 Minuten lang bei 150°C/40 kgf/cm<sup>2</sup> gehärtet. Das gehärtete Gemisch wurde aus der Form entnommen, wobei man ein Teststück erhielt. Das resultierende geformte Teststück wurde dem Entzündbarkeitstest unterzogen. Die Flammbewertung war V-0.

#### Vergleichsbeispiel 7

**[0094]** AER 250 in einer Menge von 61,6%, PPE-4 in einer Menge von 20,6% und FR-1 in einer Menge von 17,8% wurden mit Methylethylketon gemischt, und das Gemisch wurde in einem auf 130°C erhitzten Ölbad gerührt. PPE-4 löste sich in Methylethylketon nicht auf.

#### Vergleichsbeispiel 8

**[0095]** AER 250 in einer Menge von 73,7%, PPE-4 in einer Menge von 8,2% und FR-1 in einer Menge von 18,1% wurden mit Methylethylketon gemischt, und das Gemisch wurde in einem auf 130°C erhitzten Ölbad gerührt. PPE-4 löste sich in Methylethylketon nicht auf.

#### Vergleichsbeispiel 9

**[0096]** AER 250 in einer Menge von 73,7%, PPE-4 in einer Menge von 8,2% und FR-1 in einer Menge von 18,1% wurden 6 Stunden lang in einem auf 200°C erhitzten Ölbad erhitzt. Ein gehärtetes Teststück konnte nicht hergestellt werden, da PPE-4 sich nicht vollständig auflöste und sich das Gemisch in einem sehr viskosen flüssigen Zustand befand.

## Vergleichsbeispiel 10

**[0097]** AER 250 in einer Menge von 73,7%, PPE-4 in einer Menge von 8,2%, FR-1 in einer Menge von 18,1% und Toluol wurden miteinander gemischt, und das Gemisch wurde aufgelöst, während Toluol in einem auf 160°C erhitzten Ölbad entfernt wurde. Dann wurde das resultierende Gemisch 4 Stunden lang in einem auf eine Temperatur von 180°C eingestellten Vakuumtrockner bei 1 mm Hg oder weniger vakuumgetrocknet, um das Toluol vollständig zu entfernen. Ein gehärtetes Teststück konnte nicht hergestellt werden, da sich das resultierende Gemisch selbst bei 180°C in einem sehr viskosen flüssigen Zustand befand.

**[0098]** Polyphenylenether mit anderen Molekulargewichten, die in den Beispielen 14 und 15 und in den Vergleichsbeispielen 11 und 12 verwendet werden sollten, wurden gemäß dem unten beschriebenen Verfahren synthetisiert.

## (Synthese von Polyphenylenethern)

**[0099]** Ein ummanteltes 15-Liter-Reaktionsgefäß, das mit einem Rohr zur Einleitung von sauerstoffhaltigem Gas, einem Rührblatt und einem Gasauslassrohr ausgestattet war, wurde mit 2,512 g Kupfer(II)chlorid-Dihydrat, 11,062 g 35%iger Salzsäure, 36,179 g Di-n-Butylamin, 95,937 g N,N,N',N'-Tetramethylpropandiamin, 1,8 kg 2,6-Dimethylphenol und 7 kg eines Lösungsmittelgemischs gefüllt, wobei die gewichtsbezogene Zusammensetzung in Tabelle 1 gezeigt ist. Man ließ das Gemisch reagieren, während man die Temperatur auf das angegebene Niveau regulierte und Sauerstoff mit einer Geschwindigkeit von 180 ml/min zuführte. Zu einem angegebenen Zeitpunkt nach der Einleitung des Sauerstoffs wurde die Einleitung unterbrochen, um die Reaktion zu beenden. Das resultierende Gemisch, das eine Polymeraufschlämmung enthielt, wurde auf 50°C erhitzt. Dann wurde eine 10%ige wässrige Lösung von Trikaliummethylendiamintetraacetat sowie Hydrochinon portionsweise hinzugefügt. Man ließ das resultierende Gemisch bei 50°C stehen, bis die Aufschlämmung weiß wurde. Nach Beendigung der Reaktion wurde die durch Filtration erhaltene Aufschlämmung mit Methanol gewaschen und dann bei 100°C mit einem Vakuumtrockner getrocknet, wobei man ein Polyphenylenether-Polymerpulver erhielt. Das Molekulargewicht des erhaltenen Pulvers wurde durch GPC bestimmt.

**[0100]** Die Zusammensetzung des für die Polymerisation verwendeten Lösungsmittelgemischs, die Polymerisationstemperatur und das mittlere Molekulargewicht des erhaltenen Polyphenylenethers sind zusammen in Tabelle 5 gezeigt:

Tabelle 5

Lösungsmittel- zusammensetzung/%		PPE-5	PPE-6	PPE-7
	Methanol	90	20	20
	Butanol	10	20	20
	Xylol	0	60	60
Polymerisationstemperatur/°C		40	40	40
Polymerisationszeit/min		120	60	120
Zahlenmittel des Molekulargewichts als Polystyrol		1300	3800	11200

## Beispiel 14

**[0101]** Ein Firnis wurde aus 500 g "EPICLON 1050", das von Dainippon Ink & Chemicals Inc. als Rohstoff für ein Epoxyharz hergestellt wird, 11,05 g Dicyandiamid, 5,1 g 10%iger DMF-Lösung von "2E4MZ", das von Shikoku Corp. als Härtingsbeschleuniger hergestellt wird, 110 g DMF und 110 g Methylethylketon hergestellt. Der Firnis wurde mit einer flammhemmenden Zusammensetzung gemischt, die hergestellt wurde, indem man 250 g eines niedermolekularen PPE (PPE-5) und 250 g FR-1 in 400 g Methylethylketon löste. Der Firnis, der den Flammhemmer enthielt, wurde verwendet, um ein achtschichtiges Laminat herzustellen. Das B-Stufen-Trocknen wurde 10 Minuten lang bei 160°C durchgeführt. Von 130°C an wurde eine Presse gestartet und durch Anlegen eines Drucks von 30 kgf/cm<sup>2</sup> bei 170°C während 60 Minuten beendet.

**[0102]** Das erhaltene Teststück wurde dem Vertikalentzündbarkeitstest gemäß den Angaben UL 94 unterzo-

gen, und es hatte eine mittlere Brennzeit von 8,6 Sekunden.

#### Beispiel 15

**[0103]** Als ein ähnlicher Test unter Verwendung von PPE-6 als PPE durchgeführt wurde, wurde eine mittlere Brennzeit von 6,7 Sekunden erhalten.

#### Vergleichsbeispiel 11

**[0104]** Als ein ähnlicher Test durchgeführt wurde, ohne die flammhemmende Zusammensetzung hinzuzufügen, brannte das Teststück bei der ersten Flammenanwendung im Entzündbarkeitstest aus, ohne gelöscht zu werden.

#### Vergleichsbeispiel 12

**[0105]** Ein Versuch, für einen ähnlichen Test PPE-7 als PPE zu verwenden, wurde unternommen, aber PPE-7 löste sich nicht in Methylethylketon, und der Test konnte nicht durchgeführt werden.

#### Beispiele 16–20

#### Vergleichsbeispiele 13–17

**[0106]** Die Komponenten wurden in dem Verhältnis miteinander gemischt, das in den Tabellen 5 und 6 gezeigt ist, und das Gemisch wurde einem Doppelschneckenextruder mit 25 mm Schneckendurchmesser bei einer Temperatur von 300°C, der maximalen Temperatur des Heizzylinders, zugeführt und bei einer Schneckendrehgeschwindigkeit von 300 U/min in der Schmelze gemischt, und anschließend wurde abgekühlt, und die Stränge wurden zerschnitten, so dass man ein Granulat der Harzzusammensetzung erhielt. Dann wurde das resultierende Granulat der Harzzusammensetzung für Spritzguss bei einer eingestellten Zylindertemperatur von 240–300°C verwendet, um Teststücke herzustellen, die Tests auf physikalische Eigenschaften gemäß den oben genannten Testverfahren unterzogen wurden, wobei man die in den Tabellen 6 und 7 gezeigten Ergebnisse erhielt. Außerdem hatten alle Teststücke, die einem Entzündbarkeitstest unterzogen wurden, eine Flammbewertung von V-0.

Tabelle 6

	Bsp. 16	Vgl.-Bsp. 13	Bsp. 17	Vgl.-Bsp. 14	Bsp. 18	Vgl.-Bsp. 15
PPE-2/%	27	–	27	–	27	–
PPE-4/%	–	27	–	27	–	27
FR-1/%	18	18	18	18	18	18
HIPS/%	55	55	–	–	–	–
PC/%	–	–	55	55	–	–
HTR/%	–	–	–	–	55	55
Epoxy-haftung	o	x	o	x	o	x

Tabelle 7

	Bsp. 19	Vgl.-Bsp. 16	Bsp. 20	Vgl.-Bsp. 17
PPE-2/%	31	–	32	0
PPE-4/%	23	46	16	48
FR-1/%	15	23	20	20
PA/%	31	31	–	–
PBT/%	–	–	32	32
Eintrübung	0/50	4/50	0/50	5/50

## Beispiel 21

**[0107]** Ein geformtes Teststück von 50 mm Länge × 50 mm Breite × 2 mm Dicke wurde unter Verwendung derselben Zusammensetzung und desselben Verfahrens wie in Beispiel 1 hergestellt, und es wurde einer Messung der Bohrbeständigkeit unterzogen. Das Ergebnis ist in Tabelle 8 gezeigt. Weiterhin wurde eine elektronenmikroskopische Beobachtung durchgeführt, um den Durchmesser von dispergierten Teilchen zu beobachten. Die Beobachtung aus der X-Richtung, Y-Richtung und Z-Richtung zeigte, dass die Teilchen aus jeder Richtung betrachtet einen praktisch kreisförmigen Querschnitt hatten. Es wurde also gezeigt, dass die Teilchen als Teilchen mit fast kugelförmiger Gestalt dispergiert wurden. Als das Teilchen auf das Element Phosphor hin abgetastet wurde, zeigte sich außerdem, dass das Element Phosphor gleichmäßig dispergiert war.

## Beispiel 22

**[0108]** Ein geformtes Teststück von 50 mm Länge × 50 mm Breite × 2 mm Dicke wurde unter Verwendung derselben Zusammensetzung und desselben Verfahrens wie in Beispiel 5 hergestellt, und es wurde einer Messung der Bohrbeständigkeit unterzogen. Das Ergebnis ist in Tabelle 8 gezeigt. Weiterhin zeigte die elektronenmikroskopische Beobachtung aus der X-Richtung, Y-Richtung und Z-Richtung, dass die Teilchen aus jeder Richtung betrachtet einen praktisch kreisförmigen Querschnitt hatten. Es wurde also gezeigt, dass die Teilchen als Teilchen mit fast kugelförmiger Gestalt dispergiert wurden.

## Beispiel 23

**[0109]** Ein geformtes Teststück von 50 mm Länge × 50 mm Breite × 2 mm Dicke wurde unter Verwendung derselben Zusammensetzung und desselben Verfahrens wie in Beispiel 9 hergestellt, und es wurde einer Messung der Bohrbeständigkeit unterzogen. Das Ergebnis ist in Tabelle 8 gezeigt. Weiterhin zeigte die elektronenmikroskopische Beobachtung aus der X-Richtung, Y-Richtung und Z-Richtung aus jeder Richtung betrachtet eine gleichmäßige Oberfläche, da der Polyphenylenether in der Epoxyphase gelöst war.

## Beispiel 24

**[0110]** AER 250 in einer Menge von 55,4% wurde mit FR-1 in einer Menge von 16% bei 130°C gelöst. Die Lösung wurde bei 130°C mit 18,5% PPE-2 gemischt und dann bei 130°C mit 10,1% des Härters (A) gemischt. Das resultierende Gemisch wurde in eine Form von 50 mm Länge × 50 mm Breite × 2 mm Dicke gegossen, 2 Stunden lang bei 140°C und dann 3 Stunden lang bei 190°C gehärtet. Die Probe wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und aus der Form entnommen. In einem Teil des resultierenden Teststücks war der Polyphenylenether visuell erkennbar. Das geformte Teststück wurde verwendet, um die Bohrbeständigkeit zu messen. Zum selben Zeitpunkt wurde ein geformtes Teststück für einen Entzündbarkeitstest hergestellt und dem Entzündbarkeitstest unterzogen. Das geformte Teststück zeigte eine Baumwollentzündung. Die Ergebnisse sind in Tabelle 8 gezeigt.

**[0111]** Weiterhin zeigte die elektronenmikroskopische Beobachtung aus der X-Richtung, Y-Richtung und Z-Richtung, dass das Polyphenylenetherharz verschiedene Teilchengrößen und -formen hatte und eine mittlere Teilchengröße von 50 µm oder mehr aufwies.

Tabelle 8

		Bsp. 21	Bsp. 22	Bsp. 23	Bsp. 24
AER250/%		55,4	55,4	44,1	55,4
PPE-2/%	PPE-1	18,5	–	–	–
	PPE-2	–	18,5	–	18,5
	PPE-3	–	–	28,5	–
Härter (A)/%		10,1	10,1	11,4	10,1
FR-1/%		16	16	16	16
PPE-Teilchendurchmesser/ $\mu\text{m}$		1,6	1,5	aufgelöst	> 50
Bohrbeständigkeit		o	o	o	x
Erscheinungsbild des Formkörpers		o	o	o	x
[UL-Test]		V0	V0	V0	V2
Mittlere Brennzeit/Sekunden		3,0	3,0	1,0	4,5
Baumwollentzündung		nein	nein	nein	ja

**[0112]** Obwohl die vorliegende Erfindung ausführlich unter Bezugnahme auf spezielle Ausführungsformen beschrieben wurde, ist sich der Fachmann darüber im Klaren, dass verschiedene Änderungen und Modifikationen vorgenommen werden können, ohne vom Wesen und Umfang der vorliegenden Erfindung abzuweichen.

**[0113]** Die vorliegende Erfindung beruht auf der Japanischen Patentanmeldung, die am 28. Mai 2002 eingereicht wurde (JP-Anmeldung 2002-153639) und auf die hier ausdrücklich Bezug genommen wird.

#### Gewerbliche Anwendbarkeit

**[0114]** Ein Flammhemmer, der einen niedermolekularen Polyphenylenether und eine Phosphorverbindung umfasst, kann thermoplastischen Harzen, duroplastischen Harzen und dergleichen eine ausreichende flammhemmende Eigenschaft verleihen, hat eine ausgezeichnete Verarbeitbarkeit und kann eine gute flammhemmende Harzzusammensetzung ergeben, die Wärmebeständigkeit beibehält.

#### Zusammenfassung

**[0115]** Eine flammhemmende Zusammensetzung umfasst ein Polyphenylenetherharz mit einem Zahlenmittel des Molekulargewichts als Polystyrol von 500 bis 5000 und eine Phosphazenenverbindung, wobei der Gehalt des Polyphenylenethers 20 bis 95 Gew.-% beträgt und der der Phosphazenenverbindung 80 bis 5 Gew.-% beträgt. Die flammhemmende Zusammensetzung hat eine ausgezeichnete Verarbeitbarkeit, wenn sie zu Harzen gegeben wird, und kann eine Harzzusammensetzung ergeben, die keine Halogene enthält und eine ausgezeichnete Ausgewogenheit von Verarbeitbarkeit, Wärmebeständigkeit und flammhemmender Eigenschaft aufweist.

#### Patentansprüche

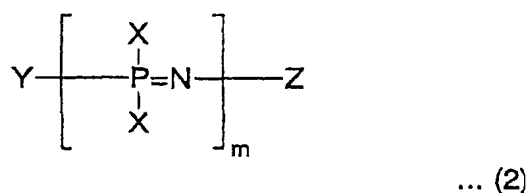
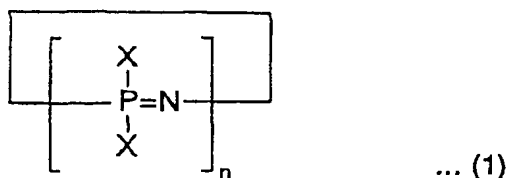
1. Flammhemmende Zusammensetzung, die 20 bis 95 Gew.-% (a) eines Polyphenylenetherharzes mit einem Zahlenmittel des Molekulargewichts von 500 bis 5000 sowie 80 bis 5 Gew.-% (b) einer Phosphazenenverbindung umfasst.

2. Flammhemmende Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, wobei das Polyphenylenetherharz ein Zahlenmittel des Molekulargewichts von 1200 bis 4000 hat.

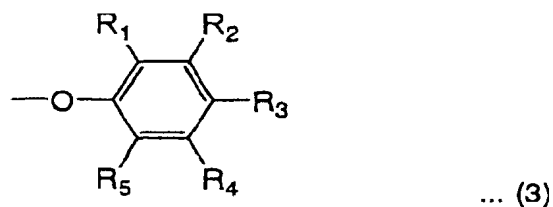
3. Flammhemmende Harzzusammensetzung gemäß Anspruch 1 oder 2, wobei ein Teil oder das gesamte Polyphenylenetherharz mit einer Verbindung funktionalisiert ist, die wenigstens eine funktionelle Gruppe aufweist, die aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus einer Epoxygruppe, einer Aminogruppe, einer Hydroxygruppe

pe, einer Mercaptogruppe, einer Carboxygruppe und einer Silylgruppe besteht.

4. Flammhemmende Harzzusammensetzung gemäß einem der obigen Ansprüche 1 bis 3, wobei die Phosphazenenverbindung insgesamt 95 Gew.-% oder mehr einer cyclischen Phosphazenenverbindung, die durch Formel (1) dargestellt wird, und/oder einer geradkettigen Phosphazenenverbindung, die durch Formel (2) dargestellt wird, umfasst:



wobei n eine ganze Zahl von 3 bis 15 darstellt, m eine ganze Zahl von 3 bis 1000 darstellt, X eine Aryloxygruppe, die durch Formel (3) dargestellt wird:



(wobei R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> und R<sub>5</sub> jeweils unabhängig ein Wasserstoffatom, eine Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen oder eine Phenylgruppe darstellen), eine Naphthyloxygruppe oder eine Alkyloxygruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen darstellt, Y -N=P(O)(X) oder -N=P(X)<sub>3</sub> darstellt und Z -P(X)<sub>4</sub> oder -P(O)(X)<sub>2</sub> darstellt.

5. Flammhemmende Zusammensetzung gemäß Anspruch 4, wobei die Phosphazenenverbindung 95 Gew.-% oder mehr einer cyclischen Phosphazenenverbindung umfasst.

6. Flammhemmende Zusammensetzung gemäß Anspruch 4 oder 5, wobei Substituent X in der Phosphazenenverbindung in 90 Mol-% oder mehr aller Fälle, wo er vorkommt, eine Phenoxygruppe ist.

7. Flammhemmende Zusammensetzung gemäß einem der obigen Ansprüche 1 bis 6, wobei die Phosphazenenverbindung 80 Gew.-% oder mehr eines cyclischen Phosphazentrimers und/oder -tetramers umfasst.

8. Flammhemmende Zusammensetzung gemäß einem der obigen Ansprüche 1 bis 7, wobei das Polyphenylenetherharz einen mittleren Teilchendurchmesser von 5 µm bis 500 µm hat.

9. Flammhemmende Harzzusammensetzung, die ein Harz und die flammhemmende Zusammensetzung gemäß einem der obigen Ansprüche 1 bis 8 umfasst.

10. Flammhemmende Harzzusammensetzung gemäß Anspruch 9, wobei das Harz wenigstens ein duroplastisches Harz ist, das aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus ungesättigten Polyesterharzen, Vinylesterharzen, Diallylphthalatharzen, Epoxyharzen, Cyanatharzen, Xyloharzen, Triazinharzen, Phenolharzen, Harnstoffharzen, Melaminharzen, Benzoguanaminharzen, Urethanharzen, Ketonharzen, Alkydharzen, Furanharzen, Styrylpyridinharzen, Silikonharzen und synthetischen Kautschuken besteht.

11. Flammhemmende Harzzusammensetzung gemäß Anspruch 9, wobei das Harz ein Epoxyharz umfasst.

12. Flammhemmende Harzzusammensetzung gemäß einem der obigen Ansprüche 9 bis 11, wobei die Konzentration der Phosphoratome 0,5 bis 8,0 Gew.-% beträgt.

13. Flammhemmende Harzzusammensetzung gemäß einem der obigen Ansprüche 9 bis 12, wobei das Polyphenylenetherharz in Form von Teilchen mit einem mittleren Durchmesser von 10 µm oder weniger dispergiert ist.

14. Flammhemmende Harzzusammensetzung gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Harz ein thermoplastisches Harz ist.

15. Flammhemmende Harzzusammensetzung gemäß Anspruch 9, wobei das Harz wenigstens ein thermoplastisches Harz ist, das aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Polycarbonaten, Polyphenylenethern, Polyphenylensulfiden, Polypropylen, Polyethylen, Polystyrol, ABS-Harzen, Polyalkylenterephthalaten, Polyamiden, thermotropen flüssigkristallinen Polymeren und elastomerhaltigen Polystyrolen besteht.

16. Flammhemmende Harzzusammensetzung gemäß Anspruch 9, wobei das Harz wenigstens ein thermoplastisches Harz ist, das aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Polyphenylenether/Polypropylen, Polyphenylenether/Polystyrol, Polyphenylenether/Polyamid, Polyphenylenether/thermotropem flüssigkristallinem Polymer, Polyphenylenether/Polyphenylensulfid und Polyphenylenether/Polyalkylenterephthalat besteht.

17. Flammhemmende Harzzusammensetzung gemäß einem der obigen Ansprüche 9 bis 16, wobei die Summe des Gehalts an Komponente (a) und der doppelten Menge des Gehalts an Komponente (b) in der flammhemmenden Harzzusammensetzung 15 Gew.-% oder mehr beträgt.

18. Flammhemmende Harzzusammensetzung gemäß einem der obigen Ansprüche 9 bis 16, wobei die Summe des Gehalts an Komponente (a) und der doppelten Menge des Gehalts an Komponente (b) in der flammhemmenden Harzzusammensetzung 25 Gew.-% oder mehr beträgt.

19. Flammhemmende Harzzusammensetzung gemäß einem der obigen Ansprüche 9 bis 16, wobei die Summe des Gehalts an Komponente (a) und der doppelten Menge des Gehalts an Komponente (b) in der flammhemmenden Harzzusammensetzung 40 Gew.-% oder mehr beträgt.

20. Flammhemmende Harzzusammensetzung gemäß einem der obigen Ansprüche 9 bis 19, die für elektronische Geräte, Teile oder Gehäuse verwendet wird, welche im Hochfrequenzbereich von 1 Gigahertz (GHz) oder mehr verwendbar sind.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen